

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000048818
PUBLICATION DATE : 18-02-00

APPLICATION DATE : 24-07-98
APPLICATION NUMBER : 10225439

APPLICANT : SEIDOU KAGAKU KOGYO KK;

INVENTOR : MAHANA AIKO;

INT.CL. : H01M 4/58 H01M 4/02 H01M 10/40

TITLE : POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE
SECONDARY BATTERY USING THE SAME

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode active material with a cycle life characteristic superior in charging/discharging and a nonaqueous electrolyte secondary battery using it.

SOLUTION: This positive electrode active material is represented by the expression $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y-z}\text{A}_y\text{B}_z\text{O}_4$, and this nonaqueous electrolyte secondary battery uses it. In the expression A is at least one element selected from Co, Ni, Fe and Cr, B is at least one element selected from Mg and Ca and x, y and z are set in the respective ranges of $0 \leq x \leq 0.09$, $0.01 \leq y \leq 0.3$, $0.01 \leq z \leq 0.3$.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

$\text{Li}_{1+x}\text{A}_y\text{Co}_z\text{O}_4$
 $y \leq 30\%$ need 90%

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-48818

(P2000-48818A)

(43) 公開日 平成12年2月18日 (2000.2.18)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード* (参考) |
|---------------------------|------|--------------|-------------|
| H 0 1 M 4/58 | | H 0 1 M 4/58 | 5 H 0 0 3 |
| 4/02 | | 4/02 | C 5 H 0 1 4 |
| 10/40 | | 10/40 | Z 5 H 0 2 9 |

審査請求 有 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-225439

(22) 出願日 平成10年7月24日 (1998.7.24)

(71) 出願人 593078615

正同化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜二丁目1番26号

(72) 発明者 吉川 周仁

兵庫県赤穂市中広1576 正同化学工業株式
会社内

(72) 発明者 和氣 由美子

兵庫県赤穂市中広1576 正同化学工業株式
会社内

(74) 代理人 100081536

弁理士 田村 巖

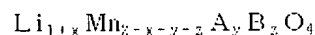
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極活物質及びこれを用いた非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電でのサイクル寿命特性の優れた正極活物質及びこれを用いた非水電解液二次電池を提供する

【解決手段】 下記式で表される正極活物質及びこれを用いた非水電解液二次電池。



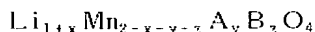
A = Co, Ni, Fe, Crから選ばれる少なくとも1つの元素

B = Mg, Zn, Caから選ばれる少なくとも1つの元素

$0 \leq x \leq 0.09$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.3$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.3$

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式で表される正極活物質、



A=Co, Ni, Fe, Crから選ばれる少なくとも1つの元素

B=Mg, Zn, Caから選ばれる少なくとも1つの元素

 $0 \leq x \leq 0.09$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.3$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.3$

【請求項2】 請求項1の正極活物質を用いる非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

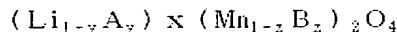
【発明の属する技術分野】本発明は改良された正極活物質、これを用いた非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】非水電解液二次電池は、例えば負極にリチウム、リチウム化合物、リチウム合金等を用い、電解液として炭酸プロピレン(PC)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、 γ -ブチロラクトン(γ -BL)、テトラヒドロフラン(THF)などの非水溶媒中に LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 等のリチウム塩を溶解した非水電解液を用い、正極活物質としては主に TiS_2 、 MoS_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 等の遷移金属の硫化物または酸化物を用いている。一方、非水電解液一次電池に用いられている MnO_2 は、低コストであるという利点から、これを二次電池の正極活物質として用いることが考えられ、中でもスピネル構造の LiMn_2O_4 は充放電の可逆性を有することが報告されている。

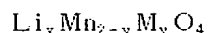
【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上述した LiMn_2O_4 を正極活物質として用いた二次電池では、充放電でのサイクル寿命特性が劣るという問題があった。これを解決するために、例えば特開平2-139861号に



A=Na, K, Cu, Ag, Znから選ばれる元素

B=V, Cr, Fe, Co, Niから選ばれる元素

 $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 $0.0 \leq y \leq 0.2$ 、 $0.0 \leq z \leq 0.2$ で表される正極活物質、特開平3-108261号に LiMn_2O_4 に2価金属イオン(例えばMg, Ca, Zn, Cd)を添加した正極活物質、【0004】特開平4-160769号に LiMn_2O_4 結晶中のMnの一部をCoで置換し、

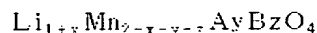
M=Co, Ni, Fe, Crから選ばれる少なくとも1種の元素

 $0.85 \leq x \leq 1.15$ 、 $0.3 < y \leq 0.5$ で表される正極活物質が提案されており、いずれもその充放電でのサイクル寿命特性は改良されているが尚、十分ではなかつ

た。本発明の課題は充放電でのサイクル寿命特性の優れた正極活物質及びこれを用いた非水電解液二次電池を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は下記式で表される正極活物質及びこれを用いた非水電解液二次電池に係る。



A=Co, Ni, Fe, Crから選ばれる少なくとも1つの元素

B=Mg, Zn, Caから選ばれる少なくとも1つの元素

 $0 \leq x \leq 0.09$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.3$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.3$

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の上記式で表される正極活物質の製法の1例を以下に示す。例えば、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x-y-z}\text{Co}_y\text{Mg}_z\text{O}_4$ で表される化合物は、Li化合物、Mn化合物、Co化合物、Mg化合物を所定の組成になるよう混合し、この混合物を加熱処理することにより得られる。ここでLi化合物としては、例えば Li_2CO_3 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 LiNO_3 等を、Mn化合物としては、例えば MnO_2 、 Mn_3O_4 、 MnCO_3 等を、Co化合物としては、例えば Co_3O_4 、 CoCO_3 、 Co(OH)_2 等を、Mg化合物としては、例えば MgO 、 Mg(OH)_2 等を挙げることができる。加熱温度は通常約650~1000℃の範囲であるが、750~900℃の場合、さらに良好なサイクル寿命が得られるので好ましい。

【0007】ここでA=Co, Ni, Fe, Crから選ばれる少なくとも1つの元素、B=Mg, Zn, Caから選ばれる少なくとも1つの元素であるが、これらのうち特にA=Co, B=Mgが好ましい。また $0 \leq x \leq 0.09$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.3$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.3$ の範囲から選ばれるが、このうち $0 \leq x \leq 0.06$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 、 $0.05 \leq z \leq 0.3$ の範囲が好ましく、特に $0 \leq x \leq 0.03$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.2$ 、 $0.1 \leq z \leq 0.2$ の範囲が好ましい。

【0008】本発明においては、上記正極活物質を用いて非水電解液二次電池を作成することができる。この非水電解液二次電池において、負極、電解液としては通常従来使用されているものを用いることができる。例えば負極としてはリチウム、リチウム化合物、リチウム合金、カーボン等を、電解液としてエチレンカーボネート(EC)、ジエチレンカーボネート(DEC)、炭酸プロピレン(PC)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、 γ -ブチロラクトン(γ -BL)、テトラヒドロフラン(THF)などの非水溶媒中に LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 等のリチウム塩を溶解した非水電解液を用いることができる。

【0009】非水電解液二次電池の作成方法も通常従来使用されている方法をそのまま採用することができる。

本発明の上記正極活物質を用いて得られた非水電解液二次電池は優れた充放電でのサイクル寿命特性を有するもので、そのサイクル寿命は以下の実施例及び比較例より明らかなように、 LiMn_2O_4 の約6倍、 $\text{LiMn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_4$ の約1.58～1.64倍、更には2倍以上の顕著な効果を有する。

【0010】

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げて本発明を説明する。

実施例1～6および比較例1～7

Li_2CO_3 、電解-MnO₂、 Co_3O_4 、MgOを所定の組成になるように秤量した後、乳鉢にて混合し、900℃で12時間焼成して表1に示される材料を合成した。得られた材料を粉末X線回折したところ図1、2に示されるように、 LiMn_2O_4 相が存在することが確認できた。さらに、材料0.8g、アセチレンブラック0.13g、ポリテトラフルオロエチレン0.07gを乳鉢にて混練し、厚さ30μmまで圧延した後、Niメッシュ(60mesh)に圧着させ、150℃、12時間の真空乾燥を行い、電池サイクル試験に用いた。電解液には1M LiClO_4 +50%エチレンカーボネイト(EC)+50%ジ

エチレンカーボネイト(DEC)を、対極および参照極にはNiメッシュ(60mesh)上にLi箔を圧着させたものを用いた。図3に電池試験に用いたセルを示す。電位範囲3.3～4.3Vvs. Li/Li^+ 、電流値は試料1g当たり49.4mA、温度は25℃とした。

【0011】表1に充放電サイクル寿命を示す。 LiMn_2O_4 中のMnの一部をCoもしくはMgで置換しその置換量が増すごとにサイクル寿命が大きくなることが分かる。しかしCoとMgの2元素を同時に置換することにより、CoもしくはMgの1元素のみ置換した材料に比べさらにサイクル寿命が大きくなることが分かる。さらに、CoとMgの2元素を同時に置換した材料に、Li置換することにより、さらにサイクル寿命が大きくなることが分かる。このように、 LiMn_2O_4 中のMnの一部を1元素単独で置換を行うよりも、CoとMgの2元素、もしくはLi、Co、Mgの3元素で同時に置換することによりさらにサイクル寿命が向上することが分かる。尚、サイクル寿命は1サイクル目の放電容量の80%に減少したときの寿命とし、そのサイクル数をいう。

【0012】

【表1】

| | | 組 成 | サイクル寿命 (サイクル数) |
|-------|---|--|----------------|
| 比 較 例 | 1 | LiMn_2O_4 | 92 |
| | 2 | $\text{LiMn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$ | 58 |
| | 3 | $\text{LiMn}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$ | 250 |
| | 4 | $\text{LiMn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_4$ | 320 |
| | 5 | $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ | 75 |
| | 6 | $\text{LiMn}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$ | 265 |
| | 7 | $\text{LiMn}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_4$ | 332 |
| 実 施 例 | 1 | $\text{LiMn}_{1.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_4$ | 525 |
| | 2 | $\text{LiMn}_{1.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ | 600以上 |
| | 3 | $\text{LiMn}_{1.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_4$ | 600以上 |
| | 4 | $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{1.88}\text{Co}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_4$ | 600以上 |
| | 5 | $\text{Li}_{1.06}\text{Mn}_{1.74}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ | 600以上 |
| | 6 | $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.71}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ | 600以上 |

【0013】

【発明の効果】本発明では充放電でのサイクル寿命特性の優れた正極活物質及びこれを用いた非水電解液二次電池を提供することができる。

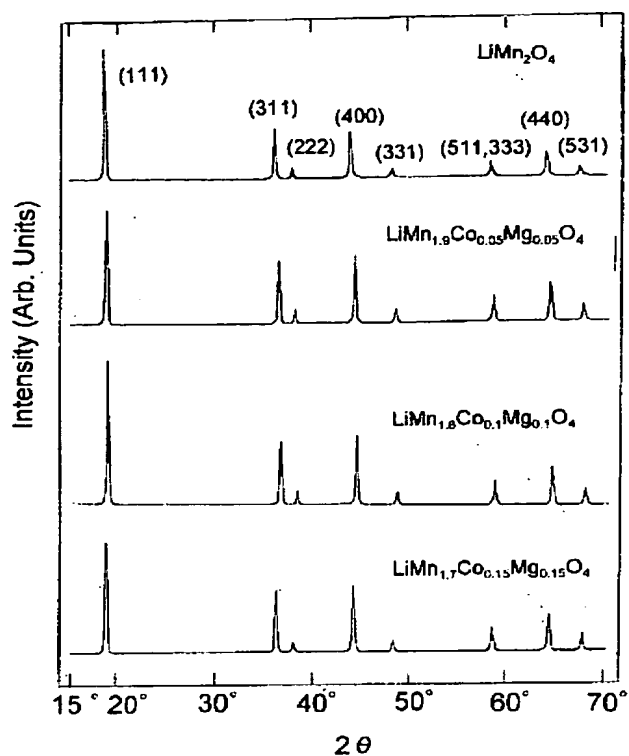
【図面の簡単な説明】

【図1】 LiMn_2O_4 および実施例1～3で得られた正極活物質のX線回折図である。

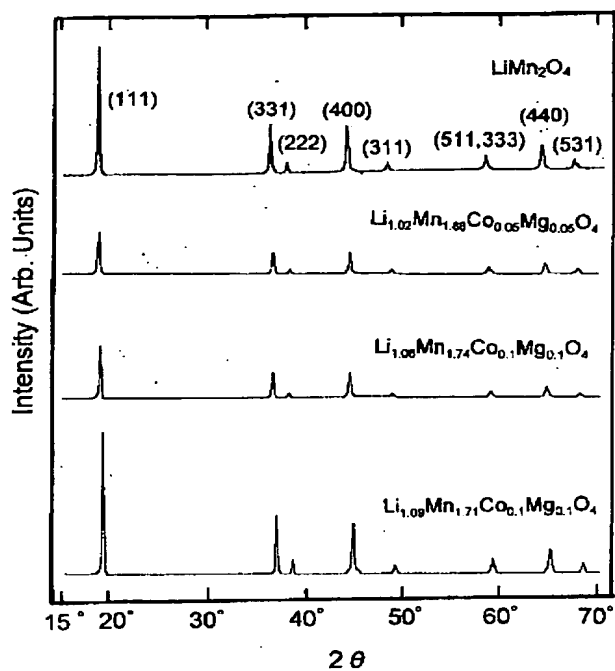
【図2】 LiMn_2O_4 および実施例4～6で得られた正極活物質のX線回折図である。

【図3】 充放電サイクル試験に用いたセルを示す。

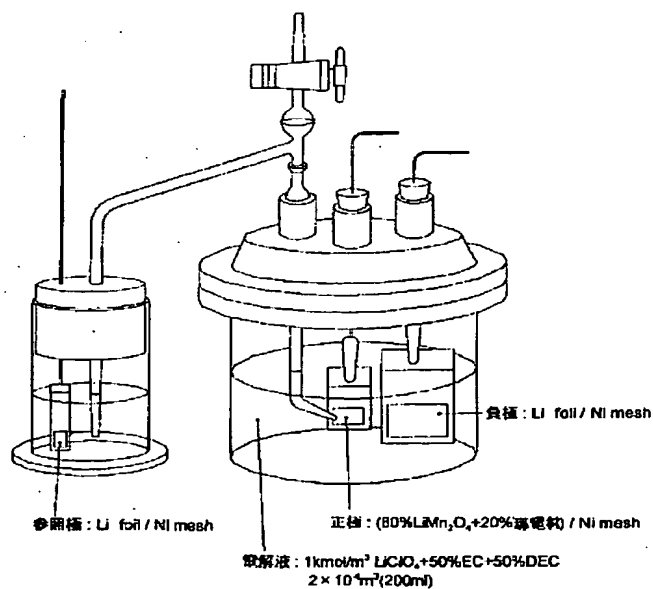
【図1】



【図2】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成11年6月7日(1999.6.7)

【手続補正1】

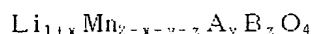
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 下記式で表される正極活物質。



A=Co, Ni, Fe, Crから選ばれる少なくとも1つの元素

B=Mg, Caから選ばれる少なくとも1つの元素

$0 \leq x \leq 0.09$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.3$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.3$

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

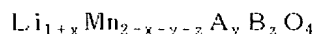
【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は下記式で表される正極活物質及びこれを用いた非水電解液二次電池に係

る。



A=Co, Ni, Fe, Crから選ばれる少なくとも1つの元素

B=Mg, Caから選ばれる少なくとも1つの元素

$0 \leq x \leq 0.09$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.3$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.3$

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】ここでA=Co, Ni, Fe, Crから選ばれる少なくとも1つの元素、B=Mg, Caから選ばれる少なくとも1つの元素であるが、これらのうち特にA=Co、B=Mgが好ましい。また $0 \leq x \leq 0.09$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.3$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.3$ の範囲から選ばれるが、このうち $0 \leq x \leq 0.06$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.3$ 、 $0.05 \leq z \leq 0.3$ の範囲が好ましく、特に $0 \leq x \leq 0.03$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.2$ 、 $0.1 \leq z \leq 0.2$ の範囲が好ましい。

フロントページの続き

(72)発明者 真▲はな▼ 愛子

兵庫県赤穂市中広1576 正同化学工業株式会社内

Fターム(参考) 5H003 AA04 BB05 BD00

5H014 AA02 HH00

5H029 AJ05 AK03 AL12 AM05 AM07

BJ01 HJ02

THIS PAGE BLANK (USPTO)